

**WEST****End of Result Set** [Generate Collection](#)  [Print](#)

L8: Entry 1 of 1

File: DWPI

Mar 15, 1984

DERWENT-ACC-NO: 1984-069938

DERWENT-WEEK: 198412

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Carboxamide compsn. and polymer - stabilised with tetra:methyl:piperidine ester or amine and alkali hypophosphite

INVENTOR: MAAHS, G; ROMBUSCH, K

## PATENT-ASSIGNEE:

| ASSIGNEE            | CODE |
|---------------------|------|
| CHEM WERKE HUELS AG | CHEM |

PRIORITY-DATA: 1982DE-3233953 (September 14, 1982)

## PATENT-FAMILY:

| PUB-NO              | PUB-DATE       | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------------|----------------|----------|-------|----------|
| <u>DE 3233953 A</u> | March 15, 1984 |          | 009   |          |

## APPLICATION-DATA:

| PUB-NO      | APPL-DATE          | APPL-NO        | DESCRIPTOR |
|-------------|--------------------|----------------|------------|
| DE 3233953A | September 14, 1982 | 1982DE-3233953 |            |

INT-CL (IPC): C08K 3/32; C08K 5/34; C08L 77/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3233953A

## BASIC-ABSTRACT:

Moulding compsns. or mouldings with carboxamide gps. contain as stabiliser (A) 0.01-2 wt.% of an ester or amine of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine of formula (I), (II), (III) or (IV). where m= 1-18; p, q and r= 2-6; and X= 5-55, o= 1-18; and R' and R" are H or 1-12C alkyl, or n= 2-6; and y= 3-17 and (B) 0.01-1.5% of an alkali hypophosphite. The polymer may be a polyamide, or a poly-ether- and/or -ester-amide. The compsns. have better resistance to light, esp. outdoors. The stabiliser is not limited to partic. polyamides or processes. Use of the polymers includes fibres, films and plates.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CARBOXAMIDE COMPOSITION POLYMER STABILISED TETRA METHYL PIPERIDINE ESTER AMINE ALKALI HYPOPHOSPHITE

DERWENT-CLASS: A60 E13

CPI-CODES: A05-E07; A05-F01B; A08-A03; E07-D05; E31-K07;

## CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(11) **DE 32 33 953 A 1**

(51) Int. Cl. 3:  
**C 08 L 77/00**  
C 08 K 5/34  
C 08 K 3/32

(21) Aktenz. ichen: P 32 33 953.4  
(22) Anmeldestag: 14. 9. 82  
(43) Offenlegungstag: 15. 3. 84

(71) Anmelder:

Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

(72) Erfinder:

Rombusch, Konrad, Dr.; Maahs, Günther, Dr., 4370  
Marl, DE

(54) Carbonamidgruppenhaltige Formmassen oder Formkörper mit verbesserter Beständigkeit gegen die Einwirkung von Licht

Gegenstand der Erfindung sind carbonamidgruppenhaltige Formmassen oder Formkörper mit verbesserter Beständigkeit gegen die Einwirkung von Licht, die als Stabilisierungsmittel ein Gemisch enthalten aus

A) 0,01 bis 2,0 Gew.% Ester oder Amine des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidins und  
B) 0,01 bis 1,5 Gew.% Alkalosalze der unterphosphorigen Säure, jeweils bezogen auf den carbonamidgruppenhaltigen Kunststoff.  
(32 33 953)

DE 32 33 953 A 1

14-09-80  
- 1 -

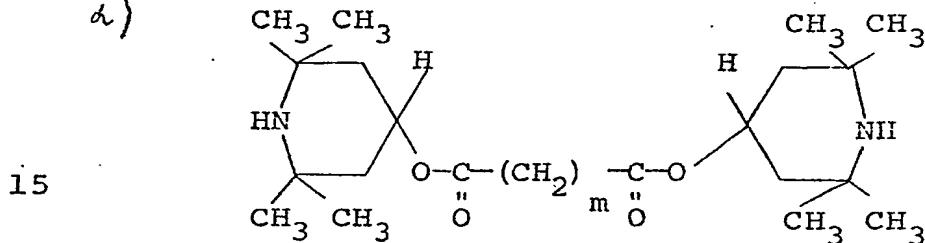
## Patentanspruch:

Carbonamidgruppenhaltige Formmassen oder Formkörper mit  
verbesserter Beständigkeit gegen die Einwirkung von Licht  
5 enthaltend als Stabilisierungsmittel

(A)

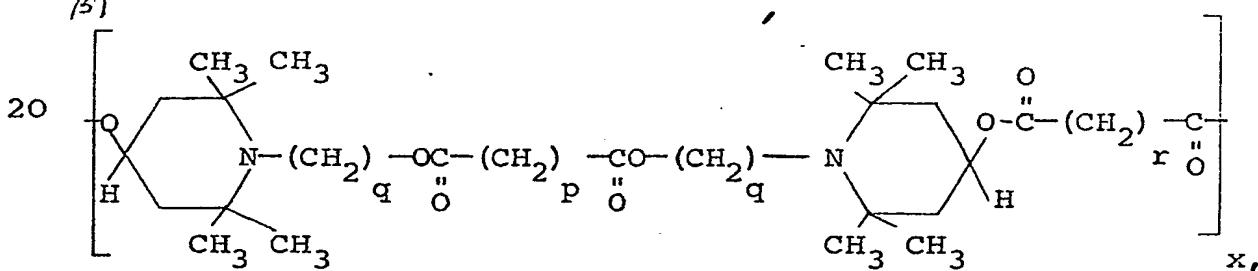
0,01 bis 2,0 Gewichtsprozent Ester oder Amine des  
10 2,2,6,6-Tetramethylpiperidins der allgemeinen Formeln

a)



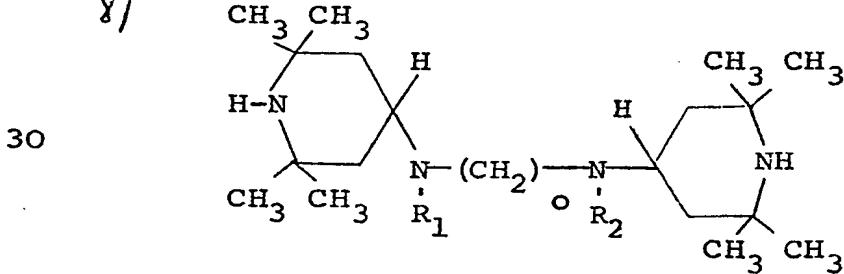
in der m den Wert 1 bis 18 bedeutet,

β)



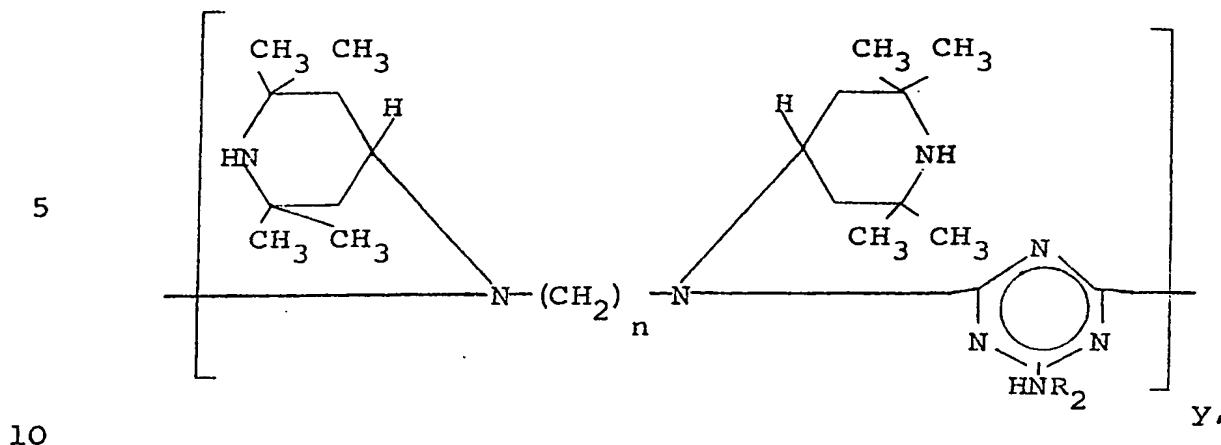
25 in der p, q, r die Zahlen 2 bis 6 darstellen und x den  
Wert 5 bis 55 annehmen kann.

γ)



30 in der o den Wert 1 bis 18 annehmen kann und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>  
35 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoffatome  
oder Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten,  
oder

(c)



in der  $n$  den Wert 2 bis 6 bedeutet,  $R_2$  ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt und  $y$  den Wert 3 bis 17 annehmen kann und

15

(B)

0,01 bis 1,5 Gewichtsprozent Alkalosalze der unterphosphorigen Säure; jeweils bezogen auf den carbonamidgruppenhaltigen Kunststoff.

20

14.03.1983  
- 3 -

Carbonamidgruppenhaltige Formmassen oder Formkörper mit verbesselter Beständigkeit gegen die Einwirkung von Licht

Es ist bekannt, daß die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen durch den Einfluß von erhöhter Temperatur, von Sauerstoff und von Licht verschlechtert werden.

Als Stabilisierungsmittel für Kunststoffe sind zahlreiche 5 Substanzen bekannt geworden (Thinius, Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen, Band 1 (1969), Seiten 167 bis 634).

Insbesondere gilt dies auch für carbonamidgruppenhaltige 10 Kunststoffe, wie Polyamide, Polyesteramide, Polyetheramide oder Polyetheresteramide.

Zum Stand der Technik verweisen wir hierzu auf "Kunststoff-Handbuch", Band VI, Polyamide (1966), Seiten 455 ff. 15 und Seite 240; beispielsweise seien hier genannt Verbindungen, welche aromatische Hydroxygruppen enthalten, wie z. B. Brenzkatechin und Hydrochinon (US-PS 2 598 163), p-Hydroxybenzoësäureester (US-PS 2 597 163), 2,6-Di-tert.-butyl-4-alkyl-phenol (DE-AS 10 32 679). Ferner Derivate 20 der Quadratsäure (DE-AS 26 38 855, DE-AS 27 30 020). Schließlich ist auch bekannt, daß die vorgenannten, sog. sterisch gehinderten aromatischen Phenole, insbesondere zusammen mit Sauerstoffsäuren des Phosphors, besonders günstige stabilisierende Wirkung besitzen (BE-PS 705 780).

25 Andererseits hat sich gezeigt, daß dies nicht allgemein für Polyamide gültig ist, sondern nur durch Auswahl bestimmter Säuren des Phosphors in Art, Menge und Einarbeitungsverfahren (DE-AS 19 19 021).

30 Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Stabilisatorgemisch bereitzustellen, das bei der Verwendung in carbonamidgruppenhaltigen Kunststoffen sowohl eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Licht ergibt, als auch in seiner

Anwendung nicht auf bestimmte Polyamide oder auf ein bestimmtes Verfahren gebunden ist.

Die Lösung der Aufgabe gelingt mit Hilfe eines in den 5 Patentansprüchen beanspruchten Stabilisatorgemisches.

Verbindungen der Gruppe A sind Ester oder Amine des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidins.

10 Folgende Verbindungen seien beispielsweise genannt  
der Formel  $\alpha$ ;  
der Dodecandisäurediester von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetra-  
methylpiperidin  
der Sebazinsäurediester von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetra-  
15 methylpiperidin,  
der Formel  $\beta$ ;  
der Oligoester aus Bernsteinsäure und 4-Hydroxyethyl-  
2,2,6,6-tetramethyl-piperidin,  $x \sim \varnothing 6,5$  (Molgewicht  $\varnothing 3700$ )  
der Formel  $\gamma$  ;  
20 ~~20~~ N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl-(4)-hexa-  
methylendiamin  
N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl-(4)-dodeca-  
methylendiamin und  
der Formel  $\delta$  ;  
25 Oligomeres Isooctyl-amino-1,3,5-triazin, dessen  
Verknüpfung über ein N,N-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-  
piperidyl-(4)-hexamethylendiamin erfolgt.  
 $y \sim \varnothing 4,5$  (Molgewicht  $\varnothing 2690$ )  
Gruppe B sind Alkalosalze der unterphosphorigen Säure.  
30 Als Alkalosalze werden insbesondere die Natriumsalze  
eingesetzt, jedoch sind auch Kalium- oder Lithiumsalze  
geeignet.  
  
35 Im allgemeinen setzt man von der Gruppe A 0,05 bis 1,5  
Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, insbesondere  
0,15 bis 0,4 Gewichtsprozent und von Gruppe B 0,01 bis  
1,5, vorzugsweise 0,05 bis 0,75, insbesondere 0,1 bis

0,3 Gewichtsprozent ein, jeweils bezogen auf den carbonamidgruppenhaltigen Kunststoff.

Unter carbonamidgruppenhaltigen Kunststoffen werden  
5 verstanden Homo- und Copolyamide von aliphatischen  $\omega$ -Aminocarbonsäuren bzw. Lactamen, insbesondere solche mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen oder aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diaminen, ferner Polyetheramide, Polyesteramide oder Polyetheresteramide  
10 oder auch Gemische dieser Kunststoffe, wobei als Etherkomponente insbesondere  $\alpha, \omega$ -Dihydroxy-(polytetrahydrofuran) eingesetzt wird.

Die Kunststoffe können neben den erfundungsgemäß verwendeten Stabilisator-Mischungen weitere Zusätze, wie Pigmente, Farbstoffe oder Weichmacher oder auch - falls gewünscht - zusätzliche Stabilisatoren oder gegebenenfalls auch Treibmittel enthalten.

20 Die Stabilisierungsmittel gemäß der Erfindung lassen sich auf bekannte Weise den Kunststoffen zufügen. Zum Beispiel können diese vor oder während der Polymerisation bzw. Polykondensation den Monomeren zugegeben werden oder sie können in Knetern oder Strangpressen in die Formmassen eingeknetet werden. Sie können aber auch Lösungen der Kunststoffe zugesetzt werden, aus denen nach Entfernen des Lösungsmittels z. B. Pulver für Überzugsmittel oder Folien hergestellt werden. Die Art der Einarbeitung richtet sich hier in üblicher Weise nach der Art des carbonamidgruppenhaltigen Kunststoffs, seiner Herstellung oder seiner Verarbeitung. Außerdem können sie bei der Herstellung der Formkörper in die Formmassen eingebracht oder - falls besonders gewünscht - auf die Formkörper in geeigneter Weise, wie z. B. durch Auftrömmeln oder Aufsprühen in Form einer Lösung, aufgebracht werden.  
25 So ist es möglich, die Stabilisierungsmittel für Kunststoffe einzusetzen, die zur Herstellung von Fasern,

1-4-6  
Folien, Platten oder anderen extrudierten oder spritz-  
gegossenen Formkörpern dienen.

Kunststoffe mit Gehalt an den erfundungsgemäßen

5 Mischungen in stabilisierend wirkenden Mengen eignen  
sich besonders zur Herstellung von Formteilen, die  
auch bei langandauernder Belichtung, vor allem im Freien,  
die guten mechanischen Eigenschaften und damit verbunden  
ihr vorteilhaftes Aussehen nicht einbüßen dürfen.

10 Zur Prüfung der Wirksamkeit als Lichtstabilisatoren  
wurden die zu prüfenden Produkte auf die Kunststoff-  
Granulate aufgetrommelt und das erhaltene Gemisch in  
einem Zweischneckenextruder homogenisiert. Die auf  
15 diese Weise erhaltenen Granulate wurden sodann zu 1 mm  
starken Platten gepreßt und einer durch Filter dem  
Sonnenlicht angeglichenen Strahlung ausgesetzt.  
Die Prüfung erfolgte an abgeschnittenen, ca. 1 x 3 cm  
großen Plättchen, indem diese in Richtung der unbe-  
20 strahlten Seite um 90 °C gebogen wurde ("Knicktest").  
Notiert wurde die Zeit bis zum Bruch der Plättchen  
(s. Tabelle).

Die Prüfungen wurden an Polylaurinlactam vorgenommen.

- 5 -

Tabelle

| Bei-<br>spiel<br>5 | Lichtstabilisator  | Dosie-<br>rung<br>(Gew.-T.) | Bestrahlungszeit<br>bis Bruch<br>(h) | zusätzlicher<br>Einsatz von<br>(Gew.-T.)           | Dosie-<br>rung +<br>(Gew.-T.) | Bestrahlungszeit<br>bis Bruch<br>(h) |
|--------------------|--|-----------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------------|
| 10<br>1            | Oligomeres Iso-octylamino-1,3,5-triazin, dessen Verknüpfung über ein N,N-Bis-(2,2',6,6-tetramethyl-piperidy1-(4))-hexamethylenediamin erfolgt (Substanz 1) | 0,25                        | 452                                  | NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O | 0,2                           | 936                                  |
| 15<br>2            | Diester aus Sebazinsäure und 4-Hydroxy-2,2',6,6-tetramethyl-piperidin (Substanz 2)   | 0,25                        | 520                                  | NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O | 0,2                           | 1 133                                |

Tabelle - Fortsetzung

| vg1.-<br>bei-<br>spiel<br>5 | Lichtstabilisator  | Dosie-<br>rung<br>(Gew.-T.) | Bestrah-<br>lungszeit<br>bis Bruch<br>(h) | zusätzlicher<br>Einsatz von                        | Dosie-<br>rung +)<br>(Gew.-T.) | Bestah-<br>lungszeit<br>bis Bruch<br>(h) |
|-----------------------------|--|-----------------------------|---|--|--------------------------------|--|
| 1<br>10                     | N,N'-Bis-(3-(3,5-di-tert.-butyl-<br>4-hydroxyphenyl)-propionyl)-<br>hexamethylenamin | 0,25                        | 102                                       | NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O | 0,2                            | 102                                      |
| 2<br>15                     | Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-<br>4-hydroxyphenyl)-propionat                       | 0,25                        | 160                                       | NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O | 0,2                            | 160                                      |
| 3                           | Pentaerythrityl-tetrakis-(3-(3,5-<br>di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-<br>propionat) | 0,25                        | 320                                       | NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O | 0,2                            | 280                                      |

+)  
+) Kristallwasser nicht berücksichtigt

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**